

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2624089号

(45) 発行日 平成 9 年 (1997) 6 月 25 日

(24) 登録日 平成 9 年 (1997) 4 月 11 日

(51) Int. Cl.<sup>°</sup>      識別記号      庁内整理番号

B01D 21/01      107

C02F 11/14

C08F 8/44      MHV

// C08F 8/48      MHX

D21H 17/34

F I

B01D 21/01      107      A

C02F 11/14      D

C08F 8/44      MHV

8/48      MHX

D21H 3/38

請求項の数 6 (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号      特願平4-216017

(22) 出願日      平成 4 年 (1992) 8 月 13 日

(65) 公開番号      特開平5-192513

(43) 公開日      平成 5 年 (1993) 8 月 3 日

(31) 優先権主張番号      特願平3-208314

(32) 優先日      平 3 (1991) 8 月 20 日

(33) 優先権主張国      日本 (J P)

(73) 特許権者      000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72) 発明者      佐藤 真一  
北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三  
菱化成株式会社黒崎工場内

(72) 発明者      榊原 利明  
北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三  
菱化成株式会社黒崎工場内

(72) 発明者      沢山 茂  
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地  
三菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人      弁理士 長谷川 暁司

審査官      富永 正史

(54) 【発明の名称】 カチオン性高分子凝集剤

1

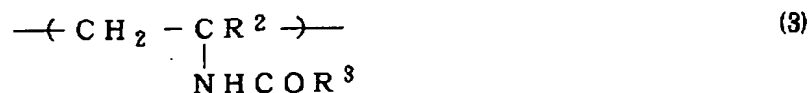
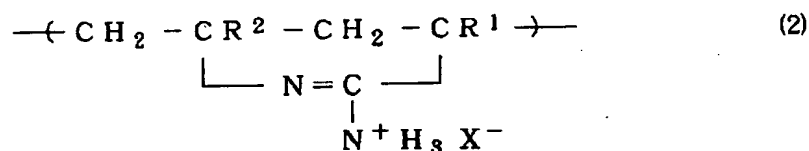
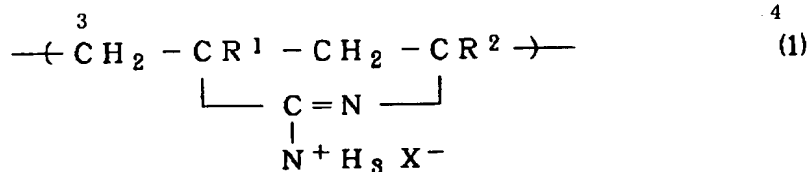
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (1) および/または (2) で表される繰り返し単位を 20~90 モル%、下記 (3) で表される繰り返し単位を 0~2 モル%、下記 (4) で表される繰り返し単位を 0~70 モル%および下記 (5) で

2

表される繰り返し単位を 0~70 モル%含有し、1 規定の食塩水中 0.1 g/dl の溶液として、25℃で測定した還元粘度の値が 0.1~10 dl/g であることを特徴とするカチオン性高分子凝集剤。

【化 1】

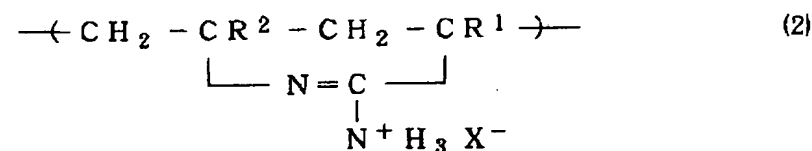
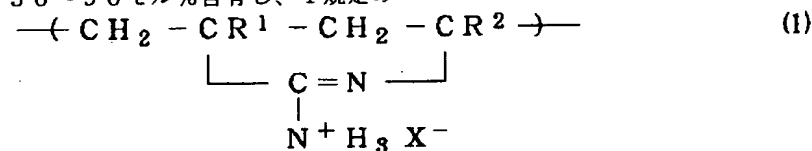


(式中 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基または水素原子、 $X^-$ は陰イオンを表わす。)

【請求項2】 下記（１）および／または（２）で表される繰返し単位を50～90モル％含有し、1規定の

食塩水中0.1 g/dlの溶液として、25℃で測定した還元粘度の値が0.1~10 dl/gであることを特徴とするカチオン性高分子凝集剤。

【化2】

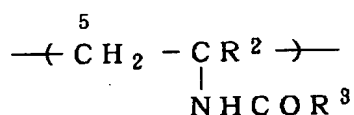
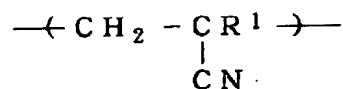


(式中 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を、 $R^3$ は炭素数1~4のアルキル基または水素原子、 $X^-$ は陰イオンを表わす。)

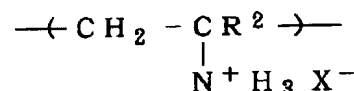
【請求項 3】 請求項 2 のカチオン性高分子凝集剤であって、下記 (3) で表される繰り返し単位を 2 ～ 20 モ

ル%、下記（４）で表される繰り返し単位を 0～48 モル%および下記（５）で表される繰り返し単位を 0～48 モル%含有することを特徴とする請求項 2 のカチオン性高分子凝集剤。

【化3】

6  
(3)

(4)



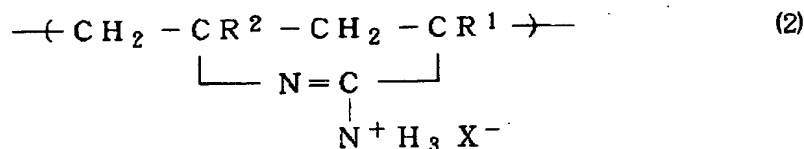
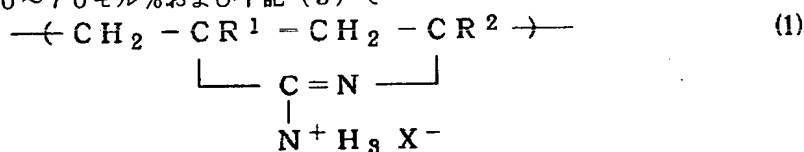
(5)

(式中  $\text{R}^1$  ,  $\text{R}^2$  は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^3$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または水素原子、 $\text{X}^-$  は陰イオンを表わす。)

【請求項 4】 下記 (1) および/または (2) で表される繰り返し単位を 20 ~ 90 モル%、下記 (3) で表される繰り返し単位を 0 ~ 2 モル%、下記 (4) で表される繰り返し単位を 0 ~ 70 モル%および下記 (5) で

表される繰り返し単位を 0 ~ 70 モル%含有し、1 規定の食塩水中 0.1 g/dl の溶液として、25℃で測定した還元粘度の値が 0.1 ~ 10 dl/g であるカチオン性高分子凝集剤を、有機汚泥に添加することを特徴とする有機汚泥の処理方法。

【化 4】

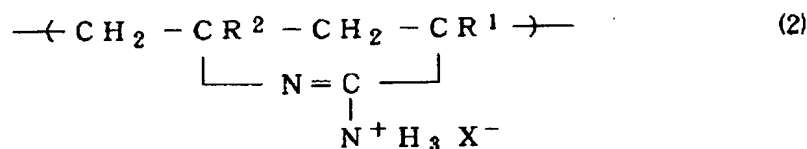
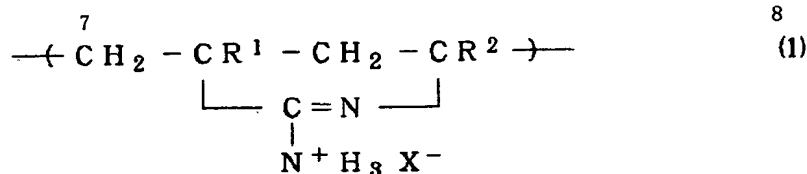


(式中  $\text{R}^1$  ,  $\text{R}^2$  は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^3$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または水素原子、 $\text{X}^-$  は陰イオンを表わす。)

【請求項 5】 下記 (1) および/または (2) で表される繰り返し単位を 50 ~ 90 モル%含有し、1 規定の

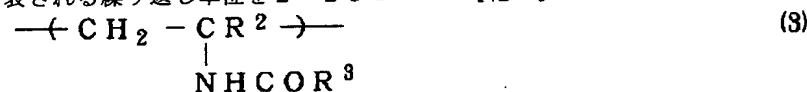
食塩水中 0.1 g/dl の溶液として、25℃で測定した還元粘度の値が 0.1 ~ 10 dl/g であるカチオン性高分子凝集剤を、有機汚泥に添加することを特徴とする有機汚泥の処理方法。

【化 5】



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基または水素原子、 $X^-$ は陰イオンを表わす。)

【請求項6】 請求項5のカチオン性高分子凝集剤において、下記(3)で表される繰り返し単位を2～20モ



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基または水素原子、 $X^-$ は陰イオンを表わす。)

## 【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明はカチオン性高分子凝集剤に関する。詳しくは、アミジン構造単位を有することを特徴とするカチオン性高分子凝集剤に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】カチオン性高分子は、凝集剤、紙用薬剤等の用途に利用される。従来、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、金属塩やアンモニウム塩の重合体、ポリアクリルアミドのホフマン分解反応物やマンニッヒ反応物等が知られている。また、近年、カチオン性高分子として、N-ビニルホルムアミドの単独重合体あるいは共重合体を部分変成したポリビニルアミンが提案されている（米国特許第4,421,602号、同第4,774,285号、同第4,957,977号）。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】 しながら、従来の

ル%、下記（４）で表される繰り返し単位を 0～48 モル%および下記（５）で表される繰り返し単位を 0～48 モル%含有することを特徴とする請求項 5 の有機汚泥の処理方法。

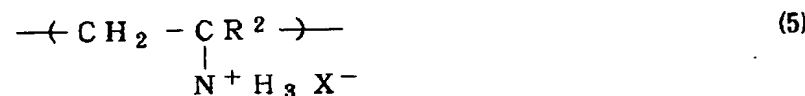
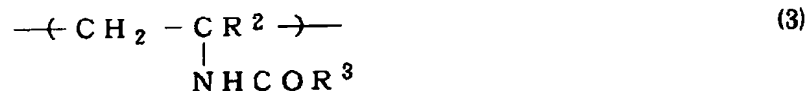
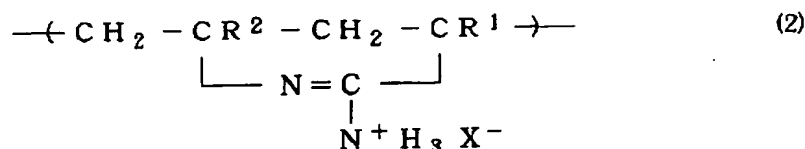
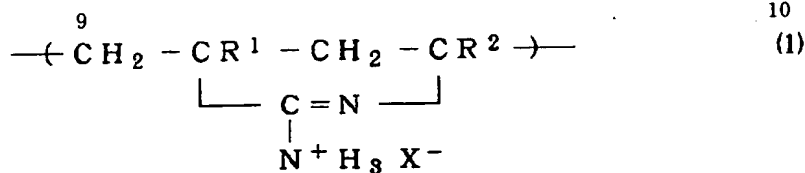
【化 6】

30 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題に鑑み鋭意検討を行った結果、アミジン構造を有する特定のカチオン性高分子が、凝集剤、特に有機汚泥用の凝集剤として極めて優れた性能を有していることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明に係るカチオン性高分子凝集剤の最も代表的なものは、下記（１）および／または（２）で表わされるくり返し単位（アミジン単位）を２０～９０モル％、（３）で表わされるくり返し単位（置換アミノ基単位）を０～２モル％、（４）で表わされるくり返し単位（シアノ基単位）を０～７０モル％、（５）で表わされるくり返し単位（アミノ基単位）を０～７０モル％含有し、１規定の食塩水中０．１ｇ／ｄｌの溶液として、２５℃で測定した還元粘度の値が０．１～１０ｄｌ／ｇものである。

【 0 0 0 5 】

【化7】

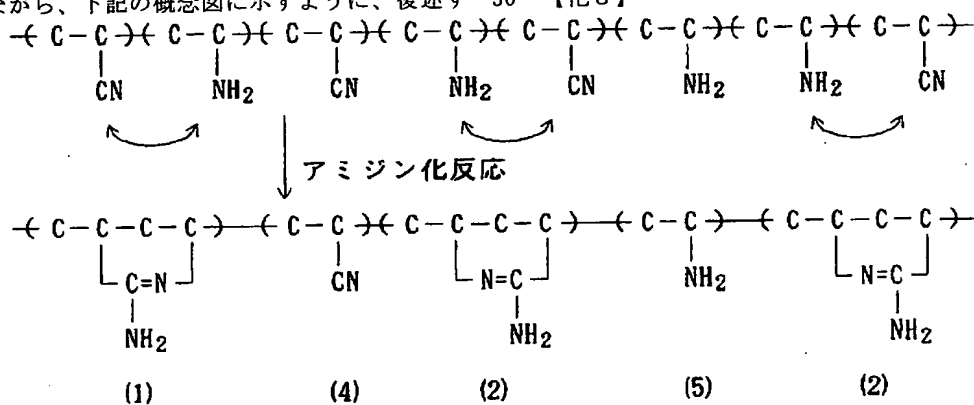


【0006】（式中 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基または水素原子、 $X^-$ は陰イオンを表わす。）上記の（1）と（2）で表わされるアミジン単位は、5員環から成るアミジン構造を有しており、核磁気共鳴分光法（NMR）や赤外分光法（IR）等の分析において通常、等価で観測されるものであり、（1）と（2）の総量として定量される。しかしながら、下記概念図に示すように、後述す

る重合体のアミジン化反応における生成高分子のくり返し単位を考えた場合、(1)と(2)で表わされる2種類のくり返し単位が考慮されなければならない。尚、下記概念図において、(4)と(5)はアミジン化反応に関与しなかったシアノ基単位およびアミノ基単位を示している。

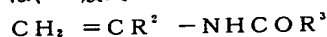
【 0 0 0 7 】

【化8】



【0008】上記のアミジン構造を有するカチオン性高分子の製造方法は特に限定されるものではないが、一般的には一級アミノ基または変換反応により一級アミノ基が生成しうる置換アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマーと、アクリロニトリルまたはメタアクリロニトリルのニトリル類との共重合体を製造し、更に、該共重合体中のシアノ基と一級アミノ基を反応させてアミジン化することにより得ることができる。

【0009】上記のエチレン性不飽和モノマーとして  
は、一般式



(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup> は炭素数 1～4 のアルキル基または水素原子を表わす。) で表わされる化合物が好ましい。共重合体中において、かかる化合物に由来する置換アミノ基は、加水分解あるいは加アルコール分解により容易に一級アミノ基に変換され

る。更にこの一級アミノ基は、隣接したシアノ基と反応してアミジン化する。該化合物としては、N-ビニルホルムアミド ( $R^2 = H, R^3 = H$ )、N-ビニルアセトアミド ( $R^2 = H, R^3 = Me$ ) 等が例示される。

【0010】これらのエチレン性不飽和モノマーとニトリル類との重合モル比は、通常20:80~80:20であるが、若し所望ならばこの範囲外の重合モル比、例えば、更にエチレン性不飽和モノマーの比率の大きい重合モル比を採用することもできる。一般的にカチオン性高分子凝集剤中に占めるアミジン単位の比率が多い方が凝集剤としての性能は優れている。また、アミン単位も凝集剤としての性能に有利に寄与していると考えられる。従って、凝集剤として好適な共重合体を与えるエチレン性不飽和モノマーとニトリル類との重合モル比は、一般に20:80~80:20、特に40:60~60:40である。

【0011】エチレン性不飽和モノマーとニトリル類との共重合の方法としては、通常のラジカル重合法が用いられ、塊状重合、水溶液沈殿重合、懸濁重合、乳化重合等のいずれも用いることができる。溶媒中で重合させる場合、原料モノマー濃度が通常5~80重量%、好ましくは20~60重量%で実施される。重合開始剤には一般的なラジカル重合開始剤を用いることができるが、アゾ化合物が好ましく、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパンの塩酸塩等が例示される。また、重合反応は、一般に、不活性ガス気流下、30~100℃の温度で実施される。得られた共重合体は、そのままの状態あるいは希釈して、即ち、溶液状もしくは懸濁状でアミジン化反応に供することができる。また、公知の方法で脱溶媒、乾燥し、共重合体を固体として分離した後、固体状でアミジン化反応に供することもできる。

【0012】アミジン化反応は、エチレン性不飽和モノマーとして前記一般式で示されるN-ビニルアミド化合物を用いた場合には、共重合体の置換アミノ基を一級アミノ基に変換し、次いで、生成した一級アミノ基と隣接するシアノ基と反応させてアミジン構造を生成させるという2段階反応により本発明に係るカチオン性高分子凝集剤を製造することができる。そして、好ましくは、該共重合体を、強酸また強塩基の存在下、水またはアルコール溶液中で加温して、一段階でアミジン構造を生成させる。この場合においても、先ず、一級アミノ基が中間構造として生成しているものと考えられる。

【0013】該反応の具体的条件としては、例えば、共重合体に対し、その置換アミノ基に対して通常0.9~5.0倍、好ましくは1.0~3.0倍当量の強酸、好ましくは塩酸を加え、通常80~150℃、好ましくは90~120℃の温度で、通常0.5~20時間加熱することによりアミジン単位を有するカチオン化高分子とすることができる。一般に置換アミノ基に対する強酸の当量比が大きいほど、かつ、反応温度が高いほど、アミ

ジン化が進行する。また、アミジン化に際しては反応に供する共重合体に対し、通常10重量%以上、好ましくは20重量%以上の水を反応系内に存在させる。

【0014】本発明に係るカチオン性高分子から成る凝集剤は、最も典型的には、上記で説明したところに従い、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとを共重合させ、生成した共重合体を、通常、水懸濁液として塩酸の存在下に加熱して置換アミノ基と隣接するシアノ基からアミジン単位を形成させることにより製造される。そして、共重合に供するN-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとのモル比、及び共重合体のアミジン化条件を選択することにより、各種の組成のカチオン性高分子から成る凝集剤を製造することができる。

【0015】本発明に係るカチオン性高分子からなる凝集剤の代表的なものの一つは、前記(1)および/または(2)で表わされる繰返し単位を20~90モル%、前記(3)で表わされる繰返し単位を0~2モル%、前記(4)で表わされる繰返し単位を0~7.0モル%および前記(5)で表わされる繰返し単位を0~7.0モル%含有しており、且つ0.1~10dl/gの還元粘度を有している。なお、本明細書において、還元粘度は1規定の食塩水中、0.1g/dlの溶液として、25℃で測定するものとする。上述の凝集剤において、凝集剤としての性能に大きく寄与するのはアミジン単位であると考えられる。

【0016】アミジン単位の比率が大きいほど、凝集剤としての性能は一般的に向上する傾向にある。しかし、上述の共重合体を塩酸水溶液中で加熱する方法等ではアミジン単位が90モル%を越える比率のものを製造することは困難である。従って、凝集剤に占めるアミジン単位の比率は、通常30~85モル%であるのが好ましい。更に、製造の容易さと得られる凝集剤の性能の点からして、アミジン単位の比率が50~80モル%の凝集剤が一般的にいて最も好ましい。例えば、アミジン単位を50~80モル%、置換アミノ基単位を0~2モル%含有し、且つアミジン単位と、シアノ基単位とアミノ基単位の合計が97~100モル%である凝集剤は、最も優れたものの一つである。

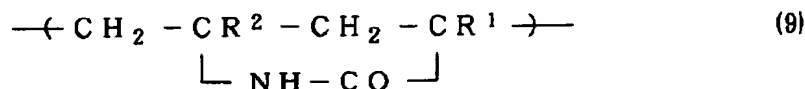
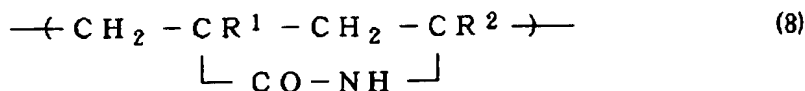
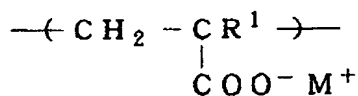
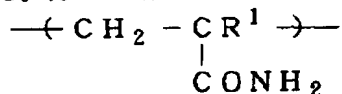
【0017】繰返し単位(3)はアクリロニトリルに比して高価なN-ビニルアミド化合物に由来するが、その存在は凝集剤としての性能に有利には貢献してはいないようである。従って、一般的には繰返し単位(3)は0~2モル%、好ましくは0~1モル%の含有量であるべきである。繰返し単位(3)が多くなると、凝集剤の脱水性能や保存安定性が悪化する場合がある。しかしながら、アミジン単位の比率が50モル%以上の場合には、繰返し単位(3)が多量に存在しても性能の優れた凝集剤となる。このような凝集剤としては、例えば、アミジン単位が50~80モル%、繰返し単位(3)が2~20モル%、繰返し単位(4)が0~4

8モル%および繰返し単位(5)が0~48モル%であり、且つ繰返し単位(1)~(5)の合計が90モル%以上、好ましくは97モル%以上であるものがあげられる。なお、繰返し単位(3)の多い凝集剤を製造するには、N-ビニルホルムアミドとニトリルとの共重合体に対し、共重合体中の置換アミノ基に対して当量以下の強酸を添加し、且つ反応系に存在する水の量を共重合体に対して20重量%以下として加熱すればよい。生成するカチオン性高分子凝集剤は、一般にそのままでは保存安定性が悪いので、強酸を添加して繰返し単位(1)、(2)および(5)のカチオン性単位を完全に中和しておくことが好ましい。

【0018】繰返し単位(4)の凝集剤としての性能に及ぼす影響は明らかでないが、少くとも悪影響はないと考えられる。繰返し単位(4)は凝集剤中に0~70モル%存在するが、ニトリルは安価なモノマーなので、繰返し単位(4)の存在は、凝集剤の製造コストを低下させ、コストに対する性能の優位性を向上させるのに有効である。繰返し単位(4)の好適な存在比率は5~60モル%、特に5~50モル%である。

【0019】本発明に係る凝集剤において、繰返し単位(4)とアミジン単位とのモル比〔(1)+(2)/(4)〕は一般に0.5~10.0の範囲にある。好ましくは、このモル比は2.0~5.0の範囲にあるべきである。何故ならばアミジン単位の多い方が一般に凝集剤としての性能は優れているからである。繰返し単位(5)はカチオン性であり、アミジン単位と同じく凝集剤としての性能に有効に寄与していると考えられる。繰返し単位(5)は凝集剤中に0~70モル%、好ましくは5~60モル%存在する繰返し単位(1)、

(2)および(5)はいずれも繰返し単位(3)から誘導されるものである。従って一般的に言うことができるだ



け多くの繰返し単位(3)が、繰返し単位(1)、(2)または(5)に転換されているのが好ましい。凝集剤に占める繰返し単位(1)、(2)および(5)の合計は一般に40モル%以上、好ましくは60~95モル%である。これは凝集剤を構成する各繰返し単位のうち、凝集性能に有利に貢献すると考えられる繰返し単位が大部分を占めることを意味する。なお、本発明に係る凝集剤において繰返し単位(5)とアミジン単位とのモル比〔(1)+(2)/(5)〕は、一般に0.5~10.0の範囲にある。繰返し単位(5)よりもアミジン単位の方が凝集剤の性能により有効に寄与すると考えられるので〔(1)+(2)/(5)〕は2.0~5.0の範囲にあるのがより好ましい。前述の如くアミジン構造の形成は、隣接する繰返し単位(4)と繰返し単位(3)（またはこれから生成した繰返し単位(5)）との反応によるので、通常、未反応の繰返し単位(4)が一部残存する。従って、本発明に係る凝集剤の好ましいものの一つは、繰返し単位(1)、(2)および(5)の合計が70~90モル%であり、且つ繰返し単位(1)、(2)、(4)および(5)の合計が90モル%以上、好ましくは97モル%以上のものである。

【0020】本発明に係る凝集剤には、前述の繰返し単位の外に更に他の繰返し単位が含まれていてもよい。しかし、前述の繰返し単位(1)~(5)の合計が90モル%以上、好ましくは95モル%以上を占めるべきである。本発明に係る凝集剤に通常含まれ得る他の繰返し単位としては下記の(6)~(9)のようなものがあげられる。

30 【0021】

【化9】

【0022】(式中 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を、 $M'$ は陽イオンを表わす。)繰り返し単位(6)及び(7)は繰り返し単位(4)の加水分解により生成する。すなわちニトリル類とN-ビニルアミド化合物との共重合体を強酸と水の存在下に加熱してアミジン構造を形成させる際に、共重合体中のシアノ基の一部が同様に加水分解して繰り返し単位(6)のアミド基や繰り返し単位(7)のカルボキシル基が生成する。

【0023】繰り返し単位(6)(アミド基単位)が凝集剤としての性能にどのように影響するかは不明であるが、通常は繰り返し単位(6)は少ない方が好ましいと考えられる。従って凝集剤中の繰り返し単位(6)の比率は通常0~5モル%、好ましくは0~2モル%の範囲にある。

【0024】繰り返し単位(7)(カルボキシル基単位)は、アニオン性繰り返し単位であり、凝集剤の性能に悪影響を及ぼすと考えられるので、その比率は少ない方が好ましい。凝集剤中の繰り返し単位(7)の比率は通常0~5モル%、好ましくは0~2モル%である。繰り返し単位(8)および/または(9)(ラクタム単位)は繰り返し単位(5)と(6)とから生成すると推定される。このものの凝集剤の性能に及ぼす影響は不明であるが、その比率は一般に0~5モル%、特に0~2モル%の範囲にある。

【0025】本発明に係るカチオン性高分子からなる凝集剤の還元粘度は、前述の如く、通常0.1~10dl/g、好ましくは1~8dl/gの範囲にある。本発明に係る凝集剤は各種の排水からその中の懸濁物質を凝集させて除去するのに用いられる。特に、このものは有機汚泥に対して極めて有効である。例えば、都市下水の処理場において、下水から沈降させた初沈生汚泥、活性汚泥槽からの流出水から沈降させた余剰汚泥ないしはこれらの混合物(該混合物を、通常「混合生汚泥」という)、更には、活性汚泥を嫌気性醗酵処理する際に発生する消化汚泥に、この凝集剤を添加すると強固なフロックを形成する。このフロックをベルトプレス、スクリーンプレス、フィルタープレスなどの圧搾脱水装置、または遠心分離機、真空濾過機などの圧力脱水装置で処理すると著るしく大きい脱水速度で脱水を行なうことができ、且つ低含水率の濾滓が得られる。なお、有機汚泥としては都市下水処理場で発生するものの他に、尿尿を活性汚泥処理する際に発生する汚泥、尿尿や活性汚泥を嫌気性醗酵処理する際に発生する汚泥、更には都市下水以外の各種の産業排水を活性汚泥処理する際に発生する汚泥なども有利に処理することができる。

【0026】凝集剤は汚泥を含むスラリーに対し、その固形分に対して通常0.01~3.0(重量)%,好ましくは0.1~1.0(重量)%となるように添加する。なお、汚泥を含むスラリーのpHは3.5~8.0であるのが好ましい。pH4.5~7.5のスラリーに

この凝集剤を添加すると、特に優れた凝集効果が発現される。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例において「%」は、特に断らない限り、「重量%」を意味する。

#### 【0028】実施例1~5

〔凝集剤の製造法〕攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた50mlの四つ口フラスコに、表-1に示すモル分率のアクリロニトリルを含有する、アクリロニトリルとN-ビニルホルムアミドの混合物6.0gおよび34.0gの脱塩水を入れた。窒素ガス気流中、攪拌しつつ60℃に昇温したのち、10%の2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン・2塩酸塩水溶液0.12gを添加した。45℃で4時間、攪拌保持した後、60℃に昇温し、更に3時間保持し、水中に重合体が析出した懸濁物を得た。該懸濁物に水を20g添加し、次いで、重合体中のホルミル基に対して2当量の濃塩酸を添加して攪拌しつつ100℃に4時間保持し、重合体をアミジン化した。得られた重合体の溶液をアセトン中に添加し、析出せしめ、これを真空乾燥して固体状重合体A~Eを得た。

【0029】該重合体A~Eにつき、以下に示す方法により組成と還元粘度を測定した。結果を表-1に示す。

【0030】〔組成の分析法〕アミジン化を行う前の各原料重合体の組成は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル( $^{13}\text{C}$ -該磁気共鳴スペクトル)の各モノマー単位に対応した吸収ピークの積分値より算出した。アミジン化後の重合体A~Eの組成は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの各繰り返し単位に対応した吸収ピークの積分値より算出した。なお、繰り返し単位(1)と(2)は区別することなく、その総量として求めた。繰り返し単位(8)と(9)も区別することなく、その総量として求めた。

【0031】また、繰り返し単位(1)と(2)、(6)及び(8)と(9)の吸収ピークは170~185ppm付近の非常に近接した位置に認められるため、以下のような方法により各吸収ピークに対応する構造を帰属した。即ち、重合体の元素分析、水分量の測定により重量収支を確認し、更に、重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの他にIRスペクトルも測定し、重合体のスペクトルとアミジン基、アミド基及びラクタム基等を有する既知化合物でのスペクトルとを詳細に比較検討する方法を採用したものである。

【0032】〔還元粘度の測定〕重合体A~Eにつき、1規定の食塩水中0.1g/dlの溶液として25℃でオストワルドの粘度計を用いて測定した。

【0033】〔凝集剤性能試験〕上記構造例で得た重合体A~Eを用いて凝集性能試験を実施した。即ち、商業的な活性汚泥処理設備の余剰汚泥(固型分1.5%、p



H=6.5) 100ml を 200ml のビーカーに入れ、次いで、重合体 A~E の 0.25% 水溶液をそれぞれ 10ml 添加した。先端に直径 5mm、長さ 20mm の丸棒を 3 本付した攪拌棒を用いて 1000 r. p. m で 10 秒間攪拌した。凝集汚泥を重量濾過により 60 メッシュのナイロン濾布で濾過し、濾過時間 60 秒で濾過できる量 (濾水量) を測定した。

【0034】重力濾過後の汚泥を 30cm 角のポリエステル製モノフィラメント濾布 (日本フィルコン製 OLH-C) 2 枚にはさみ、更にこれを水ぬけの溝を有するポリ塩化ビニル板にはさみピストン径 20mm の油圧プレスにてピストン圧 50 kg/cm<sup>2</sup> の加圧条件を保ち、30 秒間プレス脱水した。脱水汚泥の重量と 120℃ で 3 時間乾燥後の汚泥固型分の重量から脱水汚泥の含水率を求めた。この濾水量及び含水率の測定結果を表-1 に示す。

【0035】〔凝集剤の熱安定性試験〕重合体 A~E を 120℃ のオープン中に 8 時間保持したのち、各重合体 0.4g を取り、各々に水 200ml を加え、室温で 2 時間攪拌混合した。該溶液をゴム平板上に流し、不溶解

○ : 不溶解分なし

△ : 不溶解粒子 2~5 個

× : 不溶解分 6 個以上

×× : ほとんど不溶

【0036】比較例 1~2

アミジン構造を有するくり返し単位を実質的に含まない重合体 F (比較例 1) と、従来の凝集剤として用いられているジメチルアミノエチルアクリレートの重合物 (重合体 G、比較例 2) の凝集剤性能試験および熱安定性試験を前記と同様の方法で行なった。結果を表-1 に示す。

【0037】比較例 3~6 及び実施例 6~10

実施例 3 において、アクリロニトリルと N-ビニルホルムアミドの共重合体をアミジン化するにあたり、塩酸量、反応温度及び反応時間を変えて実施することにより、表-2 に示す重合体 H~O を得た。なお、比較例 6 については添加した濃塩酸の量をホルミル基に対して 1 当量とした。

【0038】これらの重合体について、実施例 1 と同様な方法で凝集性能試験を行い、濾水量及び含水率を求めた。この結果を表-2 に示す。

【0039】

【表 1】

表 - 1

	重合体	モノマー組成 (モル%)		アミジン化条件		重合体繰り返し単位組成 (モル%)						還元粘度 (dl/g)	濾水量 (ml)	含水率 (%)	熱安定性
		N-ビニル ホモアミド	7-トリロ ニトリル	温度 (°C)	時間 (hr)	(1)+(2) (アミジン)	(3) (ホモ 基)	(4) (7- 基)	(5) (アミ 基)	(6) (アミド 基)	(7) (ホモ 基)	(8)+(9) (アミジン)			
実施例 1	A	70	30	100	4	32	2	8	58	0	0	0	120	73	○
実施例 2	B	60	40	100	4	39	1	17	43	0	0	0	110	74	○
実施例 3	C	50	50	100	4	54	0	23	23	0	0	0	115	73	○
実施例 4	D	40	60	100	4	56	0	35	6	2	1	0	100	75	○
実施例 5	E	30	70	100	4	32	0	55	8	3	2	0	100	75	△
比較例 1	F	50	50	60	10	3	6	48	43	0	0	0	80	77	××
比較例 2	G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	78	×

【 0 0 4 0 】

【 表 2 】

表 - 2

	重合体	モノマー組成 (モル%)		アミジン化条件		重合体繰り返し単位組成 (モル%)							元 度 粘 (dl/g)	濾水量 (ml)	含水率 (%)
		N-ビニルホルムアミド	アクリロニトリル	温度 (°C)	時間 (Hr)	(1)+(2) (アミジ)	(3) (ホルミル基)	(4) (アミ基)	(5) (アミ基)	(6) (アミ基)	(7) (ホルミル基)	(8)+(9) (アミ基)			
比較例 3	H	50	50	75	2	3	10	49	38	0	0	0	3.3	50	79
比較例 4	I	50	50	75	4	5	5	47	42	0	0	0	3.5	80	78
比較例 5	J	50	50	75	10	11	0	44	45	0	0	0	4.0	95	77
比較例 6	K	50	50	75	10	12	9	44	35	0	0	0	4.0	90	78
実施例 6	L	50	50	95	2	20	0	42	38	0	0	0	4.0	100	75
実施例 7	M	50	50	95	4	33	0	33	34	0	0	0	4.0	110	73
実施例 8	N	50	50	95	8	43	0	28	29	0	0	0	4.0	115	73
実施例 9	O	50	50	110	2	54	0	20	23	2	1	0	4.0	110	73
実施例 10	P	50	50	110	4	62	0	13	19	3	2	1	3.8	105	73

## 【0041】実施例 11~13

攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた 50ml の四つ口フラスコに、表-3 に示すモル分率のアクリロニトリルを含有する、アクリロニトリルと N-ビニルホルムアミドの混合物 6.0g および 34.0g の脱塩水を入れた。窒素ガス気流中、攪拌しつつ 45℃ に昇温した後、10% の 2, 2'-アゾビス-アミオジノプロパン 2 塩酸塩水溶液 0.12gr を添加した。攪拌下、45℃ で 4 時間保持後 60℃ に昇温し 3 時間保持し、水中に重合体が析出した懸濁物を得た。

【0042】析出した重合体を濾別後、40℃ で真空乾

40 燥し含水率 15% の固形物とした。これを回転する 50ml ナス型フラスコに入れ、重合体中のホルミル基に対して等量の濃塩酸を添加して 100℃ に 5 時間保持し、重合体をアミジン化した。得られた重合体をアセトン中に添加し洗浄後真空乾燥し、表-3 に示す固体状重合体 Q~S を得た。

【0043】該重合体 Q~S につき、実施例 1 と同様な方法で凝集性能試験を行い、濾水量及び含水率を求めた。この結果を表-3 に示す。

【0044】

【表 3】

表 - 3

	重合体	モノマー組成 (モル%)		アミジン化条件		重合体繰り返し単位組成 (モル%)						還元粘度 (dl/g)	濾水量 (ml)	含水率 (%)
		N-ビロ ホスアミド	アクリロ ニトリル	温度 (°C)	時間 (hr)	(1)+(2) (アジ)	(3) (ホス ホ基)	(4) (アジ 基)	(5) (アミ 基)	(6) (アミ 基)	(7) (ホス ホ基)	(8)+(9) (アミ 基)		
実施例11	Q	50	50	100	5	54	12	23	11	0	0	0	120	73
実施例12	R	45	55	100	5	63	8	26	2	0	0	0	110	74
実施例13	S	55	45	100	5	56	16	14	14	0	0	0	125	73

( 12 )

特許 2 6 2 4 0 8 9

24

【 0 0 4 5 】 実施例 1 4 ~ 1 8、比較例 7 ~ 8

3種類の有機汚泥 X ~ Z に、前述の重合体 A ~ G を表-4 に示す量だけ添加した以外は実施例 1 と凝集性能試験を行い、濾水量と含水率を求めた。結果を表-4 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 4】

表 - 4

重 合 体 添 加 量 (対固形分、重量%)	汚泥 X ( 混合生汚泥 pH=4.5, 固形分2.6% )		汚泥 Y ( 混合生汚泥 pH=7.0, 固形分1.7% )		汚泥 Z ( 消化汚泥 pH=7.4, 固形分2.1% )	
	0.3	0.5	0.4	0.6	0.6	0.9
重 合 体	濾水量 (ml)	含水率 (%)	濾水量 (ml)	含水率 (%)	濾水量 (ml)	含水率 (%)
	濾水量 (ml)	含水率 (%)	濾水量 (ml)	含水率 (%)	濾水量 (ml)	含水率 (%)
実施例14	90	72	120	70	55	83
実施例15	85	72	110	70	60	83
実施例16	90	72	110	70	55	83
実施例17	80	72	100	71	55	83
実施例18	80	73	100	71	50	84
比較例 7	60	74	70	74	45	85
比較例 8	50	75	60	75	40	85

【 0 0 4 7 】

【発明の効果】本発明のカチオン性高分子凝集剤を用いて処理された有機汚泥は、強固な凝集フロックを形成するので、その処理が著めて効率的である。具体的には濾

40 過速度が速く、脱水後の含水率の低いケーキを得ることができる。特に、都市水処理場で大量に発生する余剰汚泥、混合生汚泥、消化汚泥等の処理に効果的であり、かかる方面での産業への寄与は絶大なものがある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

3/46